10.11.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年10月17日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-358542

[ST. 10/C]:

[JP2003-358542]

出 願 人
Applicant(s):

ダイセル・デグサ株式会社

REC'D 0 2 DEC 2004

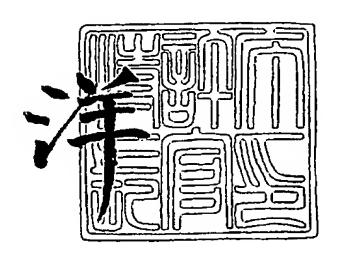
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年10月28日



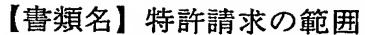


: 1/E

【書類名】 特許願 【整理番号】 P030102 【提出日】 平成15年10月17日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C09J 5/00 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市広畑区長町2丁目6-11 【氏名】 六田 充輝 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市余子浜232-1-601 有田 博昭 【氏名】 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市辻井7-7-37 【氏名】 駒田 肇 【発明者】 兵庫県神戸市東灘区西岡本5-6-23 【住所又は居所】 【氏名】 生田 達 【特許出願人】 【識別番号】 000108982 【氏名又は名称】 ダイセル・デグサ株式会社 【代理人】 【識別番号】 100090686 .【弁理士】 【氏名又は名称】 鍬田 充生 【電話番号】 06-6361-6937 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 009829 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1

9707828

【包括委任状番号】



【請求項1】

ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された 樹脂部材とが直接接合した複合成形体であって、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリ ウレタン系樹脂が、それぞれポリエーテルセグメントを有する複合成形体。

【請求項2】

ポリアミド系樹脂が、ポリオキシC2-4アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマーで構成されている請求項1記載の複合成形体。

【請求項3】

熱可塑性ポリウレタン系樹脂が、ポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有する熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーで構成されている請求項1記載の複合成形体。

【請求項4】

ポリアミド系樹脂が、ポリアミドセグメントと、ポリエーテルセグメントとを含むポリアミドエラストマーで構成されており、前記ポリアミドセグメントと前記ポリエーテルセグメントとの割合(重量比)が、前者/後者=9/1~2.5/7.5である請求項1記載の複合成形体。

【請求項5】

樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂及び樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系 樹脂におけるポリエーテルセグメントの割合が、それぞれ、樹脂全体に対して10~90 重量%である請求項1記載の複合成形体。

【請求項6】

靴又はロールの構成部材である請求項1記載の複合成形体。

【請求項7】

請求項1記載のポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱して、他方と接合させ、請求項1記載の複合成形体を製造する方法。

【請求項8】

熱成形、射出成形、押出成形及びブロー成形から選択された成形方法によりポリアミド 系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを成形過程で接合させる請求項7記載の製造方法

【書類名】明細書

【発明の名称】複合成形体及びその製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材と、ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが、接着剤を用いることなく一体に接合した複合成形体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

意匠性や装飾性を向上させたり、良好な感触(例えば、ソフトな感触)を付与するため、硬度の異なる樹脂を組み合わせた複合体(複合成形体)、例えば、樹脂成形体の少なくとも一部を熱可塑性エラストマーで被覆した複合成形体などが提案されている。このような複合成形体は、通常、接着剤を介して、複数の成形部材を接着させることにより製造されている。例えば、特許文献1には、ポリアミド樹脂などで形成された複数の樹脂成形品が、ウレタンポリマーやウレタン接着剤などの表面処理剤を介して溶着された溶着樹脂成形品が開示されている。しかし、このような接着剤を使用する方法は、工程が長く不経済であるばかりでなく、有機溶剤等による環境汚染も問題となる。

[0003]

一方、製造工程の合理化や環境対策の観点から、複数の成形部材を熱融着する方法も採用されている。熱融着による複合成形体は、通常、二色成形やインサート成形などの成形法により製造される場合が多い。しかし、熱融着が可能な異種材料の組み合わせは大きく制限されており、また、十分な接合強度を得るための成形条件の設定も容易でない。そこで、熱融着と併せて、成形部材の複合部分に凹凸部分を設け、機械的に接合する方法、接合(融着)部分にプライマーなどを塗布する方法などを組み合わせ、融着部を補強している。しかし、このような方法では、複合成形体の屈曲性が低下し、例えば、プライマー層が硬くなって屈曲により容易に割れを生じたりする。また、製造工程では、成形部材の構造を複雑化する必要が生じたり、製造工程数が増加する。

[0004]

これらの問題を解決するため、複合成形体を構成する樹脂部材の材料として、熱可塑性ポリウレタンの使用が検討されてきた。熱可塑性ポリウレタンは、それ自体、比較的接着性に優れ、例えば、靴用途においては、靴底として、ポリアミド樹脂と熱可塑性ポリウレタンとからなる複合プラスチック成形体が実用化されている。また、特許文献2では、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルやポリウレタンなどの熱可塑性樹脂の成形体を型内に収納した状態で、発泡剤を含有したポリアミドエラストマーを射出成形し、熱可塑性樹脂成形体(未軽量化プラスチック)とエラストマー(軽量化熱可塑性エラストマー)とを接着させることにより、軽量化された靴底が得られることが開示されている。特許文献3には、ポリプロピレンとポリアミドとのプレンド物で形成された硬質プラスチック成形部材を、熱融着により、熱可塑性ポリウレタンと可塑剤とを含む軟質プラスチックで被覆した複合成形品が開示されている。しかし、このような複合成形体(例えば、ポリウレタン樹脂を用いた複合成形体)においても、2種類の材料間の接着強度(例えば、ポリウレタン樹脂を用いた複合成形体)においても、2種類の材料間の接着強度(例えば、相手材料の条件(例えば、製造ロット等)、さらには製品(複合成形体)の使用環境の影響を大きく受け、接着強度や複合成形体としての寿命(特に接着部位の寿命)が不安定である。

【特許文献1】特開平8-267585号公報(特許請求の範囲)

【特許文献 2 】特表平 8 - 5 0 5 3 3 3 号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】特開平7-125155号公報(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

従って、本発明の目的は、互いに性質の異なるポリアミド系樹脂部材及び熱可塑性ポリ

ウレタン系樹脂部材であっても、接着剤などを用いることなく、両者を直接的かつ強固に接合した複合成形体及びその製造方法を提供することにある。·

[0006]

本発明の他の目的は、複雑な製造工程を経ることなく、簡便な方法で、ポリアミド系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とが強固に熱融着した複合成形体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0007]

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、互いにポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを組み合わせると、双方の樹脂間の親和性を高めることができ、それぞれの樹脂部材を強固に接合できることを見いだし、本発明を完成した。

[0008]

すなわち、本発明の複合成形体は、ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合成形体であって、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、それぞれポリエーテルセグメントを有している。前記ポリアミド系樹脂は、ポリオキシ C_{2-4} アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマーで構成されていてもよい。また、前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、ポリオキシ C_{2-4} アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有する熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーで構成されていてもよい。また、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方は、少なくともポリテトラメチレングリコールユニット(ポリテトラメチレンエーテルユニット)を含んでいてもよい。前記ポリアミド系樹脂は、ポリアミドセグメントと、ポリエーテルセグメントとを含むポリアミドエラストマーで構成してもよく、前記ポリアミドセグメントと前記ポリエーテルセグメントとの割合(重量比)は、前者/後者=9/1~2.5/7.5であってもよい。なお、樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂及び樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂におけるポリエーテルセグメントの割合は、それぞれ、樹脂全体に対して10~90重量%程度であってもよい。

[0009]

本発明の複合成形体は、靴又はロールの構成部材などに適している。

[0010]

このような複合成形品は、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱して、他方とを接合させることにより製造できる。例えば、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を加熱溶融し、溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂と、ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部とを接触させることにより接合させてもよく、前記ポリアミド系樹脂を加熱溶融し、溶融状態のポリアミド系樹脂と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部とを接触させることにより接合させてもよい。また、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂をそれぞれ加熱溶融し、溶融状態のポリアミド系樹脂と溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させることにより接合させてもよい。また、熱成形、射出成形、押出成形及びブロー成形から選択された成形方法により前記ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを成形過程で接合させてもよい。

[0011]

なお、本明細書において、「樹脂」とは、「樹脂組成物」を含む意味に用いる。また、本明細書において「接着」とは、接着剤を介して複数の部材を複合化させる技術を意味し、「接合」とは、接着剤を介することなく、複数の部材を複合化させる技術を意味し、両者を区別している。(熱)融着は接合の一形態である。

【発明の効果】

[0012]

本発明では、共にポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウ

レタン系樹脂とを組み合わせるので、互いに性質の異なるポリアミド系樹脂部材及び熱可 塑性ポリウレタン系樹脂部材であっても、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹 脂との間の親和性を高めて、接着剤を用いることなく、直接的かつ強固に接合できる。ま た、複雑な製造工程を経ることなく、簡便な方法で、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウ レタン系樹脂部材とが強固に熱融着した複合成形体を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

[複合成形体]

本発明の複合成形体は、ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材と、このポリアミド系 樹脂部材に直接接合し、かつ熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とで構成 されており、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、共にポリエーテ ルセグメントを有している。

[0014]

(ポリアミド系樹脂)

前記ポリアミド系樹脂は、少なくともポリエーテルセグメント [ポリテトラメチレングリコール (PTMG, ポリテトラメチレンエーテル) セグメント又はユニット、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシ C_{2-4} アルキレンセグメント又はユニットなど] を有するポリアミド系樹脂で構成されている。ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方(特にポリアミド系樹脂)が、少なくとも PTMGユニットを含有してもいてもよい。

[0015]

このようなポリアミド系樹脂としては、ポリアミドの構成成分(ジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸など)のうち、少なくとも一部の成分としてポリエーテルセグメントを有する成分 [例えば、ポリオキシ C_{2-4} アルキレンユニットを有するジアミン、ジカルボン酸及びアミノカルボン酸など]を用いて得られるポリアミドが挙げられる。また、前記ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂には、反応性末端基を有するポリアミド成分(ポリアミドブロック又はセグメント)と前記反応性末端基に対して反応性の末端基を有するポリエーテル成分(ポリエーテルブロック又はセグメント)との反応により得られるポリアミドブロック共重合体(すなわち、ポリエーテル成分をソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマー)も含まれる。

[0016]

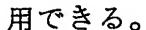
このようなポリアミドエラストマーには、例えば、末端カルボキシル基を有するポリアミド成分と末端アミノ基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミド、末端アミノ基を有するポリアミド成分と、末端カルボキシル基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミド、末端カルボキシル基を有するポリアミド成分と末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミドなども含まれる。

[0017]

前記反応性末端基を有するポリエーテル成分としては、末端アミノ基を有する成分 [ポリオキシ C_{2-4} アルキレンジアミン(ポリオキシエチレンジアミンなど)など]、末端カルボキシル基を有する成分(ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコールに対するジカルボン酸のハーフエステルなど)、末端ヒドロキシル基を有する成分、例えば、ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール [ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、これらのポリオキシアルキレングリコールのブロック共重合体(ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体など);芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加体(ビスフェノール $A-C_{2-4}$ アルキレンオキサイド付加体など)など]などが利用できる。

[0018]

前記反応性末端基を有するポリアミド成分としては、脂肪族ポリアミド、脂環族ポリア ミド、芳香族ポリアミドなどが挙げられ、各種ホモポリアミド及びコポリアミドなどが使



[0019]

前記脂肪族ポリアミドのうち、ホモポリアミドとしては、脂肪族ジアミン成分(テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミンなどの C_{6-12} アルキレンジアミンなど)と脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{6-14} アルキレンジカルボン酸など)との縮合物(例えば、ポリアミド 4 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 1 0 1 0 など)、ラクタム(ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどの炭素数 4~16程度のラクタムなど)又はアミノカルボン酸(ω -アミノウンデカン酸などの炭素数 4~16程度のアミノカルボン酸など)のホモポリアミド(例えば、ポリアミド 6、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2など)などが例示できる。また、コポリアミドとしては、前記脂肪族ジアミン成分、脂肪族ジカルボン酸成分、ラクタム及びアミノカルボン酸などのポリアミドを構成し得るモノマー成分が共重合したコポリアミド、例えば、6-アミノカプロン酸と12-アミノドデカン酸へ、キサメチレンジアミン、アジピン酸、水添ダイマー酸及び12-アミノドデカン酸の共重合体;ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、水添ダイマー酸及び12-アミノドデカン酸の共重合体;ポリアミド 6/11、ポリアミド 6 6/11、ポリアミド 6 6/12などが挙げられる。

[0020]

前記脂環族ポリアミドとしては、少なくとも脂環族ジアミン及び脂環族ジカルボン酸(シクロヘキサンー1,4ージカルボン酸、シクロヘキサンー1,3ージカルボン酸などの C5-10シクロアルカンージカルボン酸など)から選択された少なくとも一種を構成成分とするホモポリアミド又はコポリアミドなどが挙げられ、例えば、ポリアミド系樹脂を構成するジアミン成分及びジカルボン酸成分のうち、少なくとも一部の成分として脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸を用いることにより得られる脂環族ポリアミドなどが使用できる。前記ジアミン成分及びジカルボン酸成分として、脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸と共に、通常、前記例示の脂肪族ジアミン及び/又は脂肪族ジカルボン酸を併用する。なお、このような脂環族ポリアミドは、透明性が高く、いわゆる透明ポリアミドとして知られている。脂環族ポリアミドのうち、前記脂肪族ジカルボン酸と脂環族ジアミンとの縮合体(ホモ又はコポリアミド)などが好ましい。

[0021]

前記脂環族ジアミンとしては、ジアミノシクロヘキサンなどのジアミノ C_{5-10} シクロアルカン;ビス (4-rミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-rミノー3-xチルシクロヘキシル) メタン、2, 2-ビス (4'-rミノシクロヘキシル) プロパンなどのビス (rミノ C_{5-8} シクロアルキル) C_{1-3} アルカンなどが挙げられる。

[0022]

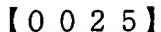
前記芳香族ポリアミドには、前記脂肪族ジアミン成分及び脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一方の成分が芳香族成分であるポリアミド、例えば、ジアミン成分が芳香族成分であるポリアミド [MXD-6などの芳香族ジアミン (メタキシリレンジアミンなど) と脂肪族ジカルボン酸との縮合体など]、ジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド [脂肪族ジアミン (トリメチルヘキサメチレンジアミンなど)と芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸、イソフタル酸など)との縮合体など]などが含まれる。

[0023]

前記ポリアミド成分として、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び/又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド(N-アルコキシメチルポリアミドなど)などを用いてもよい。

[0024]

なお、ポリアミド成分には、前記脂肪族、脂環族及び/又は芳香族ポリアミドとともに、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド [ポリ (mーフェニレンイソフタルアミド) など] の全芳香族ポリアミド (アラミド) などを併用してもよい



これらのポリアミド成分は、単独で又は二種以上組み合わせてもよい。好ましいポリアミドは、少なくとも脂肪族ポリアミドを含んでいる。

[0026]

前記ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0027]

ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂の数平均分子量は、6, 000~10, 000,

[0028]

ポリエーテルセグメントの割合は、樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂全体に対して、例えば、 $10\sim90$ 重量%、好ましくは $20\sim90$ 重量%、さらに好ましくは $30\sim90$ 重量%程度であってもよい。また、ポリアミドエラストマーにおいて、ポリアミドセグメントと、ポリエーテルセグメント (PTMGセグメントなど) との割合 (重量比) は、特に制限されず、例えば、前者/後者= $9/1\sim2/8$ 、好ましくは $9/1\sim2.5/7$ 、5、さらに好ましくは $8/2\sim3/7$ 、特に $7/3\sim4/6$ 程度であってもよい。

[0029]

また、樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂におけるポリエーテルセグメントの割合(重量比)は、樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂におけるポリエーテルセグメントに対して、例えば、1/10~10/1、好ましくは1/8~8/1、さらに好ましくは1/5~5/1程度であってもよい。

[0030]

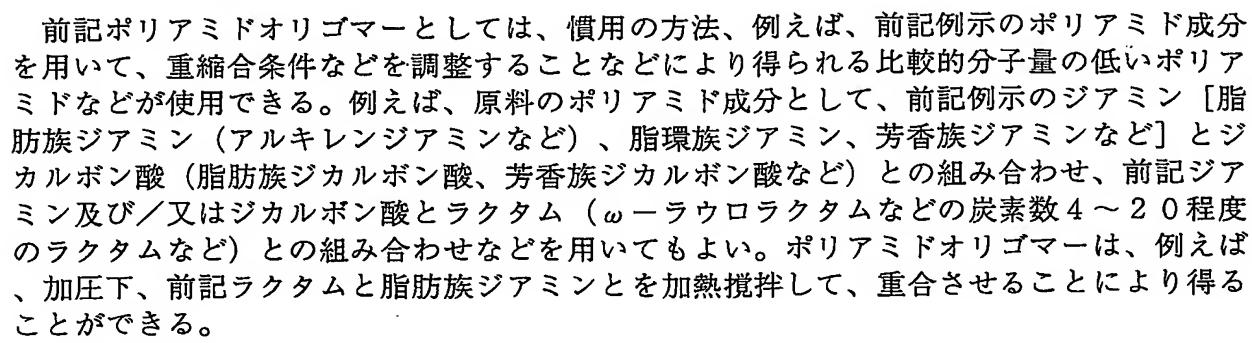
ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂は、末端アミノ基(遊離のアミノ基, $-NH_2$)を有していてもよく、末端カルボキシル基を有していてもよい。ポリエーテルセグメントを有する市販のポリアミドエラストマーは、通常、アミノ基をほとんど有していない場合が多い。なお、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂のカルボキシル基濃度は、特に制限されず、例えば、 $0.1\sim200\,\mathrm{mmol/kg}$ 、好ましくは $0.5\sim150\,\mathrm{mmol/kg}$ 、さらに好ましくは $1\sim100\,\mathrm{mmol/kg}$ 程度であってもよい。

[0031]

例えば、市販のポリアミドエラストマーなどでは、アミノ基をほとんど有していない場合も多いため、熱可塑性ポリウレタン系樹脂との接合性を十分改善できない場合もある。このような場合、樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方に、アミノ基及び/又はイミノ基含有成分を含有させることにより、樹脂部材同士の接合性を高めてもよい。このようなアミノ基及び/又はイミノ基含有成分としては、他のポリアミド系樹脂(末端アミノ基を有するポリアミド系樹脂、例えば、前記例示の脂肪族、脂環族又は芳香族ポリアミドなどの慣用のポリアミド系樹脂など)及びアミン化合物(アミノ基濃度の高い比較的低分子量のアミン化合物、例えばアミノ基含有ポリアミドオリゴマーなど)などが挙げられる。

[0032]

前記アミン化合物としては、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と混合可能な各種アミン化合物、例えば、ポリアミン [ジアミン類(前記例示の脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン及び芳香族ジアミンなど)の他、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアルキレンポリアミン (ポリ C_{2-3} アルキレンポリアミンなど)などの脂肪族ポリアミンなどのポリアミン類など]、及びポリアミドオリゴマーなどの比較的低分子量のアミン化合物が使用できる。アミン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、接合性の点で、特に、ポリアミドオリゴマーが好ましい



[0034]

ポリアミドオリゴマーの数平均分子量は、例えば、500~10, 000、好ましくは500~8, 000 (例えば、1, 000~7, 000), さらに好ましくは1, 000~5, 000程度であり、通常、2, 000~6, 000 (例えば、3, 000~6, 000) 程度である。ポリアミドオリゴマーとして、例えば、数平均分子量1000~10, 000、好ましくは2, 000~9, 000、さらに好ましくは3, 000~8, 0000程度の比較的分子量の大きなオリゴマーを用いると、熱可塑性ポリウレタンとの接合性を改善することもできる。

[0035]

ポリアミドオリゴマーは、通常、遊離のアミノ基を有していなくてもよいが、遊離のアミノ基を有するのが好ましい。ポリアミドオリゴマーが、遊離アミノ基を有する場合、主鎖の少なくとも一方の末端にアミノ基を有していてもよく、主鎖の両末端にアミノ基を有していてもよい。

[0036]

前記アミン化合物のアミノ基濃度は、例えば、10~1000mmol/kg(好ましくは30~700mmol/kg、特に50~500mmol/kg)程度であってもよい。

[0037]

アミン化合物 (特に、ポリアミドオリゴマー) の割合は、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂 100重量部に対して、例えば、0.01~10重量部程度、好ましくは0.1~8重量部程度、特に0.5~7重量部程度である。アミン化合物の割合が多すぎると、特にポリアミド系樹脂を硬質樹脂として用いる場合に、樹脂の特性を損なう恐れがある。

[0038]

樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂(又は樹脂組成物)におけるアミノ基濃度は、特に制限されず、例えば、 $0\sim100\,\mathrm{mm}\,\mathrm{o}\,\mathrm{l}/\mathrm{k}\,\mathrm{g}$ 、好ましくは $0\sim50\,\mathrm{mm}\,\mathrm{o}\,\mathrm{l}/\mathrm{k}\,\mathrm{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim30\,\mathrm{mm}\,\mathrm{o}\,\mathrm{l}/\mathrm{k}\,\mathrm{g}$ 程度であってもよい。

[0039]

ポリアミド系樹脂部材は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂(ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂など)、各種添加剤、例えば、フィラー又は補強剤(強化繊維など)、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤など)、着色剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などを含んでいてもよい。

[0040]

なお、本発明の複合成形体の製造に伴って、樹脂部材間の成形収縮率の差異により、製品に「反り」が発生する場合があり、反り矯正の程度が大きい場合、接合部が破断したり、各樹脂部材にストレスクラックが発生する原因になる恐れがある。そのため、ポリアミド系樹脂は、結晶性が低い方が好ましい。

[0041]

例えば、ポリアミドプロック共重合体の到達結晶化度を、40%以下(例えば、5~4 出証特2004-3097775

0%程度)、好ましくは35%以下(例えば、5~35%程度)、さらに好ましくは30 %以下(例えば、10~30%程度)に調整すると、熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材と の組み合わせにおいて反りが発生しにくく有利であり、また、熱可塑性ポリウレタン系樹 脂の柔軟性に近似させることもできる。

[0042]

なお、「到達結晶化度」とは、精密熱プレス装置を用い、試料樹脂をこの樹脂の融点よ り20℃高い温度まで加熱し、次いで、3℃/分の冷却速度で室温まで冷却して、厚み1 mmの平板を作製し、この平板を用いてX線回折分析により測定される結晶化度をいう。 前記樹脂の融点は、JIS K7122に従って、DSC装置(示差走査熱量分析装置) により測定した融点である。

[0043]

なお、ポリアミドホモポリマーをハードセグメントとするポリアミドエラストマーにお いて、到達結晶化度は、ハードセグメントとソフトセグメントとの存在比率により調整で きる。

[0044]

(ポリウレタン系樹脂)

樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、少なくともポリエーテルセグメン トを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成されている。

[0045]

樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂において、ポリエーテルセグメントの 割合は、前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂全体に対して、例えば、10~90重量%、好 ましくは20~90重量%、さらに好ましくは30~90重量%程度であってもよい。

[0046]

ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂としては、例えば、ジイ ソシアネート類とポリエーテル単位を有するジオール類と必要により鎖伸長剤との反応に より得ることができる。

[0047]

ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、2,2 4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類;1 . 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロアルキルメタンー 4, 4' ージイソシ アネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの脂環族ジイソシアネート類; フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン -4, 4'ージイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート類、キシリレン ジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート類などが例示できる。ジイソシアネ ート類として、アルキル基(例えば、メチル基)が主鎖又は環に置換した化合物を使用し てもよい。ジイソシアネート類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0048]

ポリエーテル単位を有するジオール類としては、ポリエーテルジオール「脂肪族ポリエ ーテルジオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(オキシトリメチレン)グリコ ール、ポリプロピレングリコール、PTMGなどのポリ(オキシ C_{2-4} アルキレン)グリ コール類、これらのポリ(オキシアルキレン)グリコール類のブロック共重合体(ポリオ キシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体など);芳香族ポリエーテルジオ ール、例えば、ビスフェノールAーアルキレンオキサイド付加体などの芳香族ジオールの アルキレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのC2-4 アルキレンオキサイド付加体など)など];ポリエステルエーテルジオール(ジオール成 分の一部としてポリエステルジオール (例えば、後述のポリエステルジオール) を用いた ポリエーテルジオール)などが利用できる。これらのジオール類は、単独で又は二種以上 組み合わせて使用できる。これらのジオール類のうち、ポリエチレングリコール、PTM Gなどの脂肪族ポリエーテルジオールが好ましい。

[0049]

前記ポリエーテル単位を有するジオール類と共に、ポリエステルジオールを併用しても よい。前記ポリエステルジオールとしては、С4-12脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸 など)、C2-12脂肪族ジオール成分(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタ ンジオール、ネオペンチルグリコールなど)、 C_{4-12} ラクトン成分(ϵ ーカプロラクトン など)などから得られるポリエステルジオール(脂肪族ポリエステルジオール)、例えば 、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1, 4ーブチレンアジペート)、ポリ(1, 6ー ヘキサンアジペート)、ポリー ε ーカプロラクトンなどが挙げられる。

[0050]

鎖伸長剤としては、グリコール類 [短鎖グリコール類、例えば、エチレングリコール、 プロピレングリコール、1, 4ープタンジオール、1, 6ーヘキサンジオールなどの C_{2-} 10アルキレンジオール;ビスヒドロキシエトキシベンゼン(BHEB)など]の他、ジア ミン類 [エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメ チレンジアミンなどのC₂₋₁₀アルキレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類:イソホロンジ アミンなどの脂環族ジアミン;フェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ジ アミン類など〕も使用できる。鎖伸長剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる

[0051]

熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ジオール類とジイソシアネート類とを実質的に当量 の割合で用いて得られた完全熱可塑性ポリウレタンの他、ジオール類に対して少過剰のジ イソシアネート類を用いて得られた遊離(未反応)のイソシアネートが少量残存している 不完全熱可塑性ポリインシアネートも含まれる。

[0052]

熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち、特に、ポリエーテル単位を有するジオール類と、 ジイソシアネート類と、鎖伸長剤としてのグリコール類(短鎖グリコール類など)とを用 いて得られる熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーが好ましい。この熱可塑性ポリ エーテルウレタンエラストマーは、グリコール類とジイソシアネート類とのポリウレタン で構成されたハードセグメント(ハードブロック)と、脂肪族ポリエーテルジオール(ポ リエチレングリコール、PTMGなど)で構成されたソフトセグメント(ソフトブロック)とを含んでいる。熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、ポリエーテルセグメントとして、少 なくともPTMGユニットを含んでいてもよい。

[0053]

ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上 組み合わせて使用できる。

[0054]

ポリアミド系樹脂の項で述べたように、樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹 脂は、前記アミノ基及び/又はイミノ基含有成分(特にアミノ基含有ポリアミドオリゴマ ーなどのアミン化合物)を含んでいてもよい。アミノ基及び/又はイミノ基含有成分(特 に、アミノ基含有ポリアミドオリゴマーなどのアミン化合物)の割合は、ポリエーテルセ グメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂100重量部に対して、例えば、0.01 ~10重量部程度、好ましくは0.1~8重量部程度、特に0.5~7重量部程度である

[0055]

熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂(熱 可塑性樹脂、特に、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリオレ フィン系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーなど)、安定剤(熱安定剤、紫外線吸 収剤、酸化防止剤など)、可塑剤、滑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤などを含 んでいてもよい。

[0056]

本発明の複合成形体では、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂が共にポ リエーテルセグメントを有しており、双方の樹脂間の親和性が高いので、接着剤を用いる

ことなく、前記ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とが強固に接合している。接合強度は、通常、30N/cm以上であり、ポリアミド系樹脂部材(例えば、硬質樹脂部材)と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材(例えば、軟質樹脂部材)との剥離に伴って、凝集破壊する場合がある。このような複合成形体の接合強度は、通常、30N/cm~凝集破壊、好ましくは40N/cm以上、特に50N/cm以上(50N/cm以上~凝集破壊)である。

[0057]

「複合成形体の製造方法]

本発明の複合成形体は、加熱下、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接合することにより製造できる。通常、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱、溶融し、両樹脂を接触させることにより接合できる。このような複合成形体は、例えば、熱成形(熱プレス成形、インジェクションプレス成形など)、射出成形(インサート射出成形、二色射出成形、コアバック射出成形、サンドイッチ射出成形など)、押出成形(共押出成形、Tダイラミネート成形など)、ブロー成形などの慣用の成形法により成形過程でポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接合させることにより製造できる。

[0058]

例えば、インサート射出成形、インジェクションプレス成形などの成形法では、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を加熱溶融し、この溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂を、ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部と接触させながら成形し、両者を接合させてもよく、ポリアミド系樹脂を加熱溶融し、この溶融状態のポリアミド系樹脂を、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部と接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。また、二色射出成形、共押出成形などの成形法では、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂をそれぞれ加熱溶融し、溶融状態のポリアミド系樹脂と溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。少なくともいずれか一方の樹脂を溶融させて、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させ、接合させた後、通常、冷却することにより、ポリアミド系樹脂部材とポリウレタン系樹脂部材とが強固に接合した複合成形体を得ることができる。また、目的、用途などに応じて、ポリアミド系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材と、少なくとも一部で接合していればよい。

[.0059]

なお、樹脂は、樹脂の融点以上の温度に加熱することにより溶融させることができるが、実質的に結晶化しない樹脂の場合には、樹脂のガラス転移点(Tg)以上の温度に加熱することにより、溶融させることができる。

[0060]

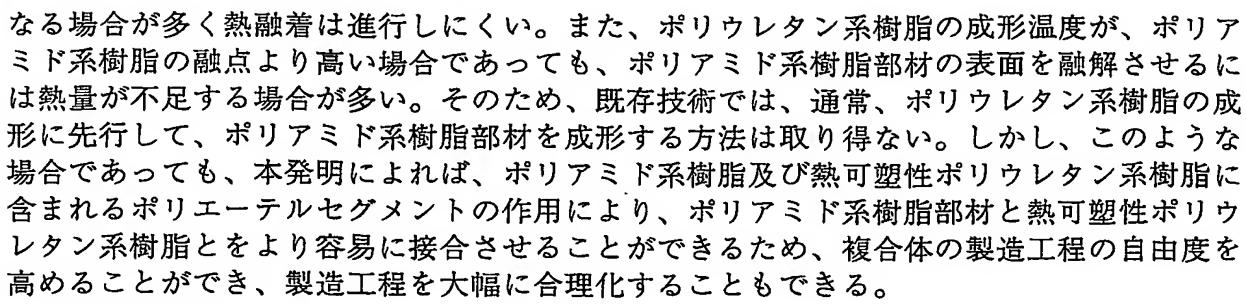
本発明では、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とが共にポリエーテルセグメントを有しているので、双方の樹脂間の親和性が高く、異種材料を用いた複合成形体であっても、接合強度を大幅に改善できる。

[0061]

上記のように、ポリアミド系樹脂とポリウレタン系樹脂の何れの樹脂を溶融させるかは特に制限されず、一般に融点又はガラス転移点(Tg)のより低い軟質樹脂(ポリウレタン系樹脂)を加熱し、この軟質樹脂と融点又はTgのより高い硬質樹脂(ポリアミド系樹脂)で構成された硬質樹脂部材とを接合させてもよく、また、一般に融点又はTgのより高い硬質樹脂(ポリアミド系樹脂)を加熱し、この硬質樹脂と融点又はTgのより低い軟質樹脂(ポリウレタン系樹脂)で構成された軟質樹脂部材とを接合させてもよい。

[0062]

これらの方法のうち、特に、前者の方法において、本発明の効果を特徴的かつ有効に発揮でき、既存技術に比べて有利である。単なる物理的な熱融着による既存技術では、先に成形されたポリアミド系樹脂部材と、後に成形されるポリウレタン系樹脂を接合させる場合、ポリウレタン系樹脂の成形温度は、先に成形されたポリアミド系樹脂の融点より低く



[0063]

本発明において、通常、硬質樹脂がポリアミド系樹脂であり、軟質樹脂が熱可塑性ポリウレタン系樹脂である場合が多いが、硬質樹脂が熱可塑性ポリウレタン系樹脂であり、軟質樹脂がポリアミド系樹脂であってもよい。また、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂の硬さが同程度であってもよい。

[0064]

より具体的には、前記熱プレス成形では、硬質樹脂(又は組成物)及び軟質樹脂(又は組成物)のうち、少なくとも一方をプレス成形の金型内で溶融させ、双方を接触させて加圧し、接合させて複合成形体を製造できる。熱プレス成形において、硬質樹脂及び/又は軟質樹脂は、ペレット状や粉状などの形状で金型に充填してもよく、予め他の成形方法で賦形した成形品として金型に装着してもよい。

[0065]

インサート射出成形法では、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のうち、いずれか一方を射出成形、押出成形、シート成形、フィルム成形などの成形法により成形し、賦形された成形品を金型内に収納した後、この成形品と金型との間の空隙に他方を射出成形することにより複合成形体を製造できる。インサート射出成形においては、金型内に収納する成形品を予熱しておくことが好ましい。

[0066]

二色射出成形法では、二台以上の射出成形機を用いて、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のいずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型の回転又は移動により、金型のキャビティを交換し、得られた成形品と金型との間に形成された空隙に他方の成分を射出成形することにより複合成形体を製造できる。

[0067]

コアバック射出成形法では、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のうち、いずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型のキャビティー容積を拡大させ、得られた成形品と金型との間に形成された空隙に他方の成分を射出成形することにより複合成形体を製造できる。

[0068]

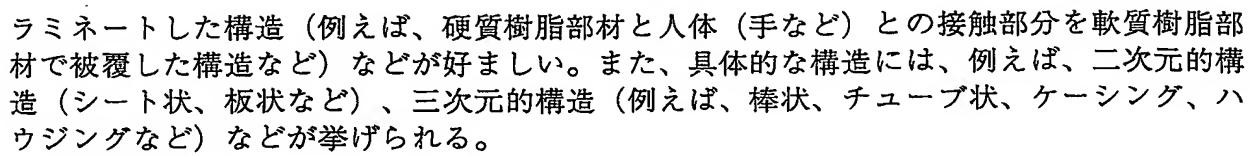
これらの成形方法のうち、特に、量産性などの点から、インジェクションプレス成形法などの熱プレス成形法、射出成形法(インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法など)などが適している。

[0069]

熱融着において、硬質樹脂及び/又は軟質樹脂の溶融温度(又は熱融着温度)は、両樹脂(又は樹脂組成物)の種類に応じて選択でき、例えば、熱プレス成形法では100~250 \mathbb{C} 、好ましくは120~230 \mathbb{C} 、さらに好ましくは150~220 \mathbb{C} 程度であってもよい。また、射出成形法では、成形機シリンダー内での樹脂の温度が、例えば、200~300 \mathbb{C} 、好ましくは220~280 \mathbb{C} 、さらに好ましくは240~280 \mathbb{C} 程度であってもよい。

[0070]

複合成形体の構造及び形状は、特に限定されないが、意匠性、装飾性、感触性などに適した構造、例えば、軟質樹脂部材の一部又は全部を硬質樹脂部材で被覆又はラミネートした構造であってもよいが、通常、硬質樹脂部材の一部又は全部を軟質樹脂部材で被覆又は



[0071]

本発明では、複雑な製造工程(複合部分に凹凸部分を設ける工程、接着剤の塗布工程など)を経ることなく、熱融着により、硬質樹脂と軟質樹脂とを直接的かつ強固に接合できるため、意匠性、装飾性、良好な感触(ソフトな感触、柔軟性など)などの性質に優れるとともに、軽量で、強靱な複合成形体を簡便に得ることができる。

【産業上の利用可能性】

[0072]

本発明の複合成形体は、各種工業部品、例えば、自動車用部品(インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバッグカバーなどの自動車内装部品;モール、バンパー等の自動車外装部品;ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品など)、家電用部品(掃除機バンパー、リモコンスイッチ、OA(オフィスオートメーション)機器のキートップなど)、水中使用製品(水中眼鏡、水中カメラカバーなど)、工業用部品(カバー部品;密閉性、防水性、防音性、防振性等を目的とした各種パッキン付き工業用部品;工業用ゴムローラー類など)、電気・電子用部品(カールコード電線被覆、ベルト、ホース、チューブ、消音ギアなど)、スポーツ用品、靴用部品(運動靴、靴底など)、意匠性や装飾性を要する部品(例えば、サングラス、メガネなど)などに使用できる。

[0073]

これらのうち、前記複合成形体は、特に靴又はロール(ゴムローラーなど)の構成部材などに適している。靴の構成部材としては、靴底(ソール)、靴アッパーなどの靴部品などが挙げられ、また、複合成形体で、運動靴、作業用靴(長靴、雨靴、ガーデニング用シューズなど)などを形成してもよい。このような靴用途では、従来困難であった硬質又はガラス繊維で強化されたポリアミド系樹脂と軟質のポリウレタン系樹脂との組合せも容易となるため、例えば、異なるグレードの素材を用いて何重にも複合化することなども可能となり、靴のデザイン性や機能性の向上に大きく寄与できる。

[0074]

また、ロール(ゴムローラーなど)用途では、例えば、少なくとも表面層がポリアミド系樹脂で構成された軸(シャフト)と、この軸の周面に形成された熱可塑性ポリウレタン系樹脂層とで構成してもよい。軸は、金属シャフトの表面にポリアミド系樹脂層が形成されていてもよく、ポリアミド系樹脂で構成された軸であってもよい。このようなローラー用途では、シャフト精度を得るための切削仕上げ及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂の表面仕上げを同一の研磨機により一工程で仕上げることができるため、ローラーの製造工程を大幅に短縮でき、コストを飛躍的に削減することができる。また、このようなローラーは、化学的に接合されているため、接合力が高く、軸とロールとのずれがほとんどないため、高いトルクでの使用にも耐えることができる。

【実施例】

[0075]

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0076]

(熱融着性の評価)

実施例及び比較例で得られた複合成形体を、幅20mm及び長さ100mmの大きさに切り出し、掴み代を180℃方向に引張速度20mm/分で引張ることにより、引張試験を行い、融着界面における剥離強度を測定し、この剥離強度により硬質樹脂部材と軟質樹脂部材との熱融着性を評価した。

[0077]

実施例1~8及び比較例1~2

ポリアミドエラストマー又はポリアミドで形成した成形体(射出成形により形成した100mm角、厚み2mmの平板)の約1/4面積をアルミホイルで覆い、この樹脂部材を100mm角、深さ4mmの平板金型内に収容し、金型内に形成された空隙部に熱可塑性ポリウレタン(TPU)を射出成形することにより複合成形体を形成した。TPUの射出成形は、シリンダー温度205 C 及び金型温度60 C の条件で行った。

[0078]

なお、前記TPUとしては、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンC1(エラストラン ET890, BASF社製)又はC2(エラストラン1195ATR, BASF社製)を 用いた。

[0079]

また、ポリアミドエラストマー又はポリアミドは、以下の手順で調製したものを用いた

[0080]

(1)ポリアミドエラストマー (A1)

ラウリルラクタム 500 g及びドデカ二酸 50 gを圧力容器内に添加し、窒素気流下、270 \mathbb{C} 、20 気圧で 3 時間攪拌を行った。得られた混合物にポリテトラメチレングリコール(分子量 1300、末端は水酸基) 500 gを添加し、減圧下、加熱しつつ、攪拌を行った。 5 時間後、ポリアミドエラストマー(A1)を得た。

[0081]

(2) ポリアミドエラストマー (A 2)

ラウリルラクタム800g、ドデカ二酸90g及びポリテトラメチレングリコール32 0gを用いる以外は、上記(A1)と同様にエラストマー(A2)を調製した。

[0082]

(3) ポリアミドエラストマー (A3)

ラウリルラクタム300g、ドデカ二酸30g及びポリテトラメチレングリコール450gを用いる以外は、上記(A1)と同様にエラストマー(A3)を調製した。

[0083]

(4) ポリアミドエラストマー (A4)

ラウリルラクタム500g及びドデカ二酸25gを用いるとともに、ポリテトラメチレングリコールに代えてポリプロピレングリコール(分子量1000、末端は水酸基)500gを用いる以外は、上記(A1)と同様にエラストマー(A4)を調製した。

[0084]

(5) ポリアミドエラストマー (A5)

ポリプロピレングリコールに代えて、ポリエチレンングリコール(分子量2000、末端は水酸基)500gを用いる以外は、上記(A4)と同様にエラストマー(A5)を調製した。

[0085]

(6)ポリアミド (B1)

ラウリルラクタム 1000g及びドデカ二酸 110gを、少量のリン酸の存在下、窒素 置換したオートクレープ中で、250~260 に加熱し、4時間かけて、窒素ガスと共 に系内の水分を系外に排出した。その後 1時間を要して徐々に 275 でまで昇温し、残り の水分を系外に排除した後、冷却し、比較用ポリアミド(B1)を得た。

[0086]

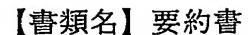
実施例及び比較例の複合成形体について、剥離強度を表1に示す。

[0087]

【表1】

表1

	木。リアミト、エラストマー	ま。 リウレタン	剥離強度 N/cm
実施例1	A1	C1	140
実施例 2	A2	C1	90
実施例3	A3	C1	180
実施例 4	A4	C1	130
実施例5	A5	C1	130
実施例 6	A1	C2	140
実施例7	A2	C2	100
実施例8	A5	C2	140
比較例1	B1	C1	16
比較例2	B1	C2	10



【要約】

【課題】 簡便な方法により、互いに性質の異なるポリアミド系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とを直接的かつ強固に接合する。

【解決手段】 ポリアミド系樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合成形体であって、前記ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂として、それぞれ、ポリエーテルセグメントを有する樹脂を使用する。前記複合成形体は、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂の少なくともいずれか一方を加熱し、他方と接合することにより製造できる。

【選択図】 なし

特願2003-358542

出願人履歴情報

識別番号

[000108982]

1.変更年月日2001年7月12日[変更理由]名称変更住所東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

氏 名 ダイセル・デグサ株式会社

2.変更年月日 2004年 5月11日

 (変更理由] 住所変更
 住所変更
 住所変更
 氏名 ダイセル・デグサ株式会社